

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, д.х.н., чл.-к. РАН

В.П. Федин

«22» мая 2017 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу Тябликова Олега Александровича «**Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$ со структурой кристаллографического сдвига**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела в диссертационный совет Д 501.001.51 по химическим наукам при Химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Сложные оксиды семейства перовскита известны со середины прошлого века, но до сих пор являются поистине неисчерпаемым источником новых соединений и материалов с разнообразными структурными и функциональными свойствами. Диссертационная работа О.А. Тябликова в определенной степени продолжает линию его руководителей, известных своими достижениями в изучении химии и кристаллохимии различных перовскитоподобных оксидов переходных металлов и модифицировании их состава, строения и свойств. **Актуальность темы** рецензируемой диссертационной работы определяется поиском новых видов преобразования структуры перовскита и связанным с этим дальнейшим расширением возможностей структурного дизайна и направленным изменением функциональных свойств анионодефицитных перовскитов.

Структура и содержание диссертации состоят из введения, обзора литературы, описания экспериментальной части и основных результатов работы, их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (150 наименований) и приложения. Общий объем диссертации 140 страниц текста с 81 рисунком и 36 таблицами, из них 10 страниц, 8 рисунков и 6 таблиц приходятся на приложение. Диссертация хорошо оформлена, написана ясным, грамотным и лаконичным языком.

Выбранная тема работы сформулирована во **введении**. В достаточно представительном, но не перегруженном деталями **литературном обзоре** описаны особенности строения различных рядов перовскитоподобных фаз, образованных из структуры перовскита за счет упорядочения анионных вакансий, кристаллографического сдвига или когерентного срастания с другими типами структур. На основании анализа литературных данных в этой успешно развивающейся области научных исследований сделан вывод о возможном существовании гомологического ряда анион-дефицитных перовскитов со структурами типа кристаллографического сдвига с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ и поставлена задача целенаправленного синтеза и характеристики новых представителей этого ряда.

В **экспериментальной части** диссертации изложены методы синтеза и исследования полученных в работе образцов сложных оксидов. Искомые соединения получены в работе с помощью традиционного твердофазного синтеза на воздухе или в токе аргона, а также цитратным методом. Полученные порошковые образцы исследованы методами рентгеновской (в том числе синхротронной), нейтронной и электронной дифракции при различных температурах, использованы также электронная микроскопия, ЛСА, спектроскопия Мёссбауэра, метод валентности связи, измерения магнитных свойств.

К сожалению, среди этого весьма солидного арсенала современных и информативных методов исследования не нашлось места таким важным методам, как колебательная спектроскопия, ДТА, ДСК, термогравиметрия, что помогло бы более полно охарактеризовать строение и свойства полученных фаз.

В главе с **результатами исследования** подробно описаны изученные по совокупности данных различных методов строение и структурные трансформации найденных гомологов ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 4$ ($PbBaFeCoO_5$), $n = 5$ ($Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$, $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$, $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$) и $n = 6$ ($Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$ и $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$), а также магнитные свойства ряда из них. Полученные результаты не только доказали существование данного ряда, но и позволили проследить изменение особенностей строения, фазовых переходов типа порядок-беспорядок и магнитных свойств его гомологов в зависимости от n и состава фаз.

В главе с **обсуждением результатов исследования** сделан обоснованный вывод о том, что полученные соединения подтверждают предположение о существовании гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, для которого в работе найдены члены с $n = 4, 5$ и 6 . Проведенный автором кристаллохимический анализ составов полученных фаз позволил сделать выводы о сочетаниях катионов A и B , благоприятных для реализации гомологов ряда. Выделены общие структурные особенности фаз ряда $A_nB_nO_{3n-2}$: постоянство состава модуля $[Pb_2Fe_2O_4]^{2+}$, гибкость структуры и состава перовскитного блока, и наличие полиморфизма, связанного с упорядочением цепочек тригональных бипирамид FeO_5 . Отмечено, что все найденные представители ряда являются антиферромагнетиками, температуры Нееля которых определяются составом перовскитного блока структуры, а не числом этажей в нем.

Научная новизна диссертационной работы главным образом связана с подтверждением существования неизвестного ранее гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, что сделано на основе вывода формул, направленного синтеза и структурной характеристики семи его новых членов. Кроме того, на основе полученных результатов сформулированы основные закономерности образования соединений данного гомологического ряда.

Практическая значимость. Полученные в работе данные и найденные закономерности позволяют прогнозировать составы, симметрию и структуры соединений гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ и использовать их для дизайна новых соединений. Структурные данные шести фаз включены в международные структурные и рентгенодифракционные базы данных. Материалы диссертации могут также использоваться в учебных курсах по рентгенографии, неорганической химии, кристаллохимии и материаловедению.

Достоверность результатов работы определяется тщательностью проведения экспериментов и квалифицированным использованием диссертантом для исследования образцов комплекса взаимно дополняющих, надежных и точных современных методов, оборудования и программных средств. Полученные различными методами данные не противоречат друг другу, основные результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах, апробированы и обсуждены с ведущими специалистами на российских и международных научных конференциях.

Полученные автором результаты хорошо укладываются в сложившиеся в мировой науке представления об изменчивости строения анионодефицитных перовскитов, приводящие к образованию гомологических рядов структур, и существенно дополняют их. Основным достоинством данной диссертационной работы, выделяющей ее среди других работ в области синтетической неорганической химии, следует считать использование автором «архитектурного» подхода структура – состав – синтез – свойства вместо традиционной схемы синтез (фазообразование) – состав – структура – свойства. Основная идея работы базировалась на предположении о существовании гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, а составы новых фаз были предварительно «сконструированы» по соответствующим кристаллохимическим моделям, и только затем подтверждены направленным синтезом. Представляется, что в будущем ряд $A_nB_nO_{3n-2}$ может быть пополнен его новыми представителями с иными катионами A и B , а идея

будущем ряд $A_nB_nO_{3n-2}$ может быть пополнен его новыми представителями с иными катионами A и B , а идея дизайна новых структур, соединений и материалов получит свое дальнейшее развитие. Полученные в работе данные могут также послужить основой для выявления связей состав – структура – магнитные свойства в семействе перовскитоподобных сложных оксидов. Таким образом, в работе выполнена поставленная задача по кристаллохимическому дизайну и синтезу новых перовскитоподобных соединений, что привело к открытию нового семейства анион-дефицитных перовскитов, и, несомненно, имеет важное фундаментальное научное значение.

Однако наряду с явными достоинствами работы нельзя не отметить и ряд ее недостатков.

В непривычно кратком введении диссертации опущены задачи исследования, новизна, практическая значимость и другие обязательные пункты, целиком перенесенные автором в автореферат. В нем отсутствуют также защищаемые положения. При обосновании задач работы не совсем четко поставлена главная цель – дизайн соединений нового ряда, поиск его новых членов. Вследствие этого опущены или разрознены важные логические звенья работы, связанные с выводом вероятных формул членов гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ и более полным описанием результатов их направленного синтеза, которые могли бы составить отдельные разделы. Отражением этого являются и формулировки 1-го и 2-го выводов, в которых и теоретическая, и поисковая части работы также остались за кадром. Представляется, что большая часть вынесенного в приложение материала была бы вполне уместна и полезна в основном тексте. В автореферате не хватает сводной таблицы кристаллографических данных и фазовых переходов соединений, их термические свойства и возможная кислородная нестехиометрия изучены явно недостаточно.

Из более частных замечаний и вопросов отметим следующее.

1. Среди перовскитов в качестве анионов известны также S^{2-} в $BaZrS_3$ и H^- в $CsCaH_3$ (с. 6); $BaNiO_3$ и $CsNbO_3$ имеют отличные по топологии от перовскита типы структур (с. 8).
2. Не совсем удачный вид имеет использованная в работе формула гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, где индекс n не равен числу перовскитоподобных этажей, что не соответствует традициям. Согласно им следовало бы отделить общую формулу перовскитоподобного блока от прослойки («интерфейса») иного строения и состава, что дало бы общую формулу $(A'_2B'_2O_2)[A_nB_nO_{3n+2}]$. Тогда полученные в работе фазы были бы членами ряда с $n = 2, 3$ и 4 , что и соответствует их строению.
3. Как установлено, что все полученные в работе образцы представляют собой индивидуальные фазы, а не твердые растворы на базе соединений более простых составов?
4. Как доказано, что переходы между двумя структурными модификациями членов ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ являются фазовыми переходами II рода (вывод 3)?
5. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на публикации автора по теме работы и замечены неудачные фразы: «симметрия элементарной ячейки» (с. 17, 43); «в двух различных кристаллохимических позициях» (с. 46).

Однако названные недостатки, в основном относящиеся к подаче и интерпретации материала, не столь существенны и не умаляют значимость основных результатов работы. Выводы работы соответствуют защищаемым положениям, автореферат и опубликованные работы правильно и полностью отражают главное содержание диссертации. Диссертант показал уверенное владение современными методами синтеза, исследования строения и магнитных свойств полученных им сложных оксидов и грамотно интерпретировал результаты проведенных экспериментов, что характеризует его как квалифицированного специалиста в области неорганической химии и химии твердого тела.

Результаты представленной работы могут быть использованы в образовательной и научно-исследовательской работе в ИОНХ РАН (г. Москва), ИНХ СО РАН, ИК СО РАН и ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск), ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург), на химфаках госуниверситетов Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Екатеринбурга, Ростова-на-

Дону, Красноярска, Владивостока, во многих других научных, отраслевых и учебных учреждениях, деятельность которых связана с развитием неорганической химии, химии твердого тела и кристаллохимии перовскитов.

В заключение отметим, что диссертация представляет собой **завершенное исследование** ряда новых сложных оксидов с перовскитоподобными структурами и соответствует паспортам специальностей 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твёрдого тела. Диссертационная работа Олега Александровича Тябликова отвечает требованиям пп. 9–14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на научном семинаре Отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук **22 мая 2017 г., протокол № 3.**

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор

С.Ф. Солодовников

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук

Н.В. Подберезская

Главный научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор физико-математических наук, профессор

С.В. Борисов

Подписи д.х.н. С.Ф. Солодовникова, д.х.н. Н.В. Подберезской и д.ф.-м.н. С.В. Борисова заверяю.

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.



О.А. Герасько

Лаборатория кристаллохимии, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3, тел.: +7 (383) 330-94-66.
Солодовников Сергей Фёдорович, E-mail: solod@niic.nsc.ru.
Подберезская Нина Васильевна, E-mail: podberesz@niic.nsc.ru.
Борисов Станислав Васильевич, E-mail: borisov@niic.nsc.ru.

Сведения о ведущей организации

по диссертации Тябликова Олега Александровича

«Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$ со структурой кристаллографического сдвига» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.21 – химия твёрдого тела

| | |
|--|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ИНХ СО РАН |
| Почтовый индекс, адрес организации | 630090, г. Новосибирск, ул. Акад. Лаврентьева, д. 3 |
| Веб-сайт, электронный адрес организации | www.niic.nsc.ru, site@niic.nsc.ru |
| Телефон | +7 (383) 330-94-90 |
| Название структурного подразделения, составляющего отзыв | Лаборатория кристаллохимии |
| ФИО (полностью), ученые степени, ученые звания, должности лиц, подписывающих отзыв | Солодовников Сергей Фёдорович, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Подберезская Нина Васильевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Борисов Станислав Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник |
| Контактная информация | Солодовников С.Ф., E-mail: solod@niic.nsc.ru Подберезская Н.В., E-mail: podberez@niic.nsc.ru Борисов С.В., E-mail: borisov@niic.nsc.ru Телефон: +7 (383) 330-94-66 |
| Список основных публикаций работников ведущей организации, подписывающих отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет | |
| 1. Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Solodovnikov S.F. , Khaikina E.G., Basovich O.M., Korolkov I.V., Filatova I.Yu. Phase relations in the Na_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 and Na_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 - $ZnMoO_4$ systems, crystal structures of $Cs_3Na(MoO_4)_2$ and $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ // J. Solid State Chem. – 2016. – V. 233. – P. 23–29. | |
| 2. Bravina S.L., Morozovsky N.V., Solodovnikov S.F. , Basovich O.M., Khaikina E.G. Dynamic electrophysical characterization of rubidium polytungstate, $Rb_4W_{11}O_{35}$, under fast humidity impact // J. Alloys Comps. – 2015. – V. 649. – P. 635–641. | |
| 3. Tsyrenova G.D., Solodovnikov S.F. , Popova N.N., Solodovnikova Z.A., Pavlova E.T., Naumov D.Y., Lazoryak B.I. Phase equilibria in the Cs_2MoO_4 - $ZnMoO_4$ - $Zr(MoO_4)_2$ system, crystal structures and properties of new triple molybdates $Cs_2ZnZr(MoO_4)_4$ and $Cs_2ZnZr_2(MoO_4)_6$ // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – V. 81. – P. 93–99. | |
| 4. Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф. , Басович О.М., Солодовникова З.А., Кадырова Ю.М., Савина А.А., Золотова Е.С., Юдин В.Н., Спиридонова Т.С. Тройные молибдаты одно-, двух- и трех(двух)валентных металлов // <i>Chimica Techno Acta</i> . – 2015. – № 4. – С. 373–390 (обзор). | |

5. Chusova T., Zelenina L., **Podberezskaya N.** Low-dimensional gadolinium polyselenides: thermodynamic modelling, crystals growing and crystal structure // Solid State Phenom. – 2016. – V. 257. – P. 183–186.
6. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., **Подберезская Н.В.**, Пирязев Д.А., Корольков И.В. Новый полиселенид празеодима $\text{PrSe}_{1.95}$: синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов // Журн. структ. химии. – 2015. – Т. 56, № 4. – С. 721–727.
7. **Подберезская Н.В.**, Болотина Н.Б., Комаров В.Ю., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н., Смоленцев А.И. Ромбические кристаллы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.4}$ – результат насыщения кислородом гексагональных кристаллов YBaCo_4O_7 // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 538–546.
8. **Подберезская Н.В.**, Смоленцев А.И., Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Лавров А.Н. Иттрий барий гептаоксокобальтат $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: уточнение структуры и состава // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 4. – С. 598–602.
9. **Borisov S.V.**, Pervukhina N.V., Magarill S.A. On stimuli and mechanisms of crystallization // Structural Chemistry. – 2016. – V. 27, Issue 6. – P. 1673–1683.
10. **Борисов С.В.**, Магарилл С.А., Первухина Н.В. Плоскости скользящего отражения в организации структур ряда сульфидов // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 2. – С. 173–178.
11. **Борисов С.В.**, Магарилл С.А., Первухина Н.В. Кристаллографический анализ сульфидов, родственных висмутиниту Bi_2S_3 // Журн. структ. химии. – 2016. – Т. 57, № 4. – С. 742–748.
12. **Борисов С.В.**, Магарилл С.А., Первухина Н.В. Кристаллографический анализ строения ряда неорганических соединений // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 4. – С. 393–421 (обзор).

Директор ИНХ СО РАН, чл.-к. РАН



В.П. Федин

« 19 » мая 2017 г.